

## PROCEDE D'OBTENTION DE COPOLYMERES A BLOCS ET LEURS UTILISATIONS DANS LES COMPOSITIONS ADHESIVES

La présente invention se rapporte au domaine des formulations pour  
5 adhésifs, particulièrement au domaine des formulations pour adhésifs  
thermofusibles sensibles à la pression et plus particulièrement au domaine des  
formulations pour adhésifs à base de copolymères à blocs.

La présente invention décrit des copolymères à blocs, leur procédé de  
préparation par la polymérisation radicalaire contrôlée par les alcoxyamines  
10 ainsi que leur utilisation dans les formulations pour adhésifs.

Usuellement, les formulations d'adhésif thermofusible sensible à la  
pression généralement désignées par HMPSA, utilisées par exemple dans des  
applications bandes et étiquettes adhésives doivent présenter un compromis de  
propriétés entre leur mise en œuvre (stabilité thermique, niveau de viscosité ...)  
15 et leurs propriétés physiques (adhésion, cohésion, tenue en température,  
etc...). Des rubans adhésifs utilisant des adhésifs HMPSA sont maintenant  
produits depuis plus de 50 ans.

Les formulations adhésives HMPSA sont usuellement composées de  
polymères, de résines tackifiantes et d'huile. C'est en adaptant la formulation  
20 totale (nature des ingrédients et pourcentages) que l'on remplit le cahier des  
charges d'une application donnée. Dans ces formulations, l'utilisation de la  
résine tackifiante et de l'huile permet à la fois d'adapter les propriétés mais  
aussi de diminuer le prix global de la formulation, le polymère étant le plus  
souvent le composé le plus coûteux.

25 Selon l'art antérieur, voir par exemple Ullmann's encyclopedia of  
industrial chemistry, 5ème édition (1995) Vol A 26, p 659-660, les HMPSA sont  
de préférence à base de copolymère blocs SIS (Styrène-isoprène-styrène) mais  
aussi SBS (styrène-butadiène-styrène).

Dans ces polymères de structure générale A-B-A, les blocs A sont  
30 généralement de nature thermoplastique avec une température de transition  
vitreuse ( $T_g$ ) supérieure à 0°C et préféablement à 60°C et les blocs B sont de  
nature élastomère avec une  $T_g$  inférieure à 0°C, préféablement à -30°C.

L'un des paramètres clés pour réussir une formulation HMPA est de maîtriser la compatibilité entre la résine tackifiante et/ou l'huile d'un côté et le copolymère bloc de l'autre côté, afin que ces additifs puissent se mélanger et modifier ainsi sélectivement chacun des blocs. De fait, l'essentiel des produits existants sur le marché ont été développés dans le but de pouvoir modifier soit les blocs styrène soit les blocs isoprène ou butadiène.

De manière générale, les formulations HMPA contiennent entre 15% et 40% de polymère, le complément étant constitué de résine tackifiante et de plastifiant.

Comme cité dans le brevet US 5313041 concernant les HMPA, les SBS et SIS présentent l'inconvénient d'être instables à chaud et aux rayons ultra-violets (UV).

De nouveaux copolymères blocs ABA ont donc été développés où le bloc B est composé par un acrylate d'alkyle. L'intérêt de ce type de monomère comme phase élastomère porte sur une meilleure stabilité thermique et résistance aux UV de par l'absence de double liaison et de meilleurs résultats d'adhésion de part la plus grande polarité.

De tels copolymères sont décrits par exemple dans le brevet EP 0 349 270 B1. La préparation desdits polymères se fait par la polymérisation radicalaire en présence d'Iniferter. Il est à noter que tous les exemples donnés dans ce document concernent des produits contenant au minimum 75% de phase B.

Etant donné que les paramètres de solubilité des monomères styrène et acrylate d'alkyle, en particulier acrylate de butyle, sont proches, les copolymères blocs A-B-A dont le bloc A est essentiellement à base de polystyrène et le bloc B à base de polyacrylate de butyle sont particulièrement difficiles à formuler. En effet, pour éviter d'avoir miscibilisation entre les blocs et de perdre ainsi les propriétés caractéristiques des HMPA, il est particulièrement important de parfaitement contrôler le procédé de fabrication du copolymère de manière à avoir la meilleure séparation de phase possible. Il est aussi particulièrement important de bien choisir les additifs tels que les résines tackifiantes et les plastifiants entrant dans les formulations dans le but

de modifier sélectivement le bloc A ou le bloc B. Une sélection hâtive des additifs peut conduire soit à une immiscibilité avec le bloc A et B soit au contraire à une miscibilité forte avec le bloc B et/ou le bloc A ce qui conduit à une perte de la séparation de phase et donc à un mauvais résultat final en

5 terme de formulation adhésive.

Le document JP2001288442 de NITTO DENKO CORP décrit la synthèse de copolymères A-B-A dont le bloc A est constitué de styrène et le bloc B d'un acrylate avec une différence de coefficient de solubilité suffisamment élevée pour avoir une bonne séparation de phase lors de la

10 synthèse. Le procédé de polymérisation radicalaire mis en oeuvre dans ce document est un procédé de type ATRP (Atom Transfert Radical Polymérisation). Cette technique implique l'utilisation de dérivés métalliques comme agents de contrôle, ce qui nécessite l'introduction, dans le procédé de fabrication dudit polymère, d'une étape supplémentaire de purification en fin de

15 polymérisation afin d'éliminer les traces de métal présentes dans le milieu réactionnel. Notons également que ce document ne s'attache pas à la formulation du polymère pour obtenir un adhésif typique des HMPSA.

La demanderesse, cherchant à résoudre l'ensemble des problèmes décrits précédemment a trouvé que les compositions adhésives à base de

20 copolymères à blocs d'architecture et de structure chimique bien définies tels que ceux décrits plus loin, et de résines tackifiantes et d'huile particulièrement bien adaptés présentent un ensemble des propriétés applicatives relativement intéressant et constituent une bonne solution.

Le premier objet de l'invention est donc un copolymère à blocs

25 répondant à la formule générale suivante :

$I-(B)_n-(A)_m$  dans laquelle n est un entier supérieur ou égal à 1, m un entier inférieur ou égal à n, B un bloc polymère lié directement au cœur I par une liaison covalente, A un bloc polymère, lié directement au bloc B par une

liaison covalente. Ainsi, n blocs B sont rattachés par l'une de leurs extrémités

30 au cœur I et m blocs parmi les n blocs B sont rattachés par leurs autres extrémités à un bloc A.

Le bloc B est obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (B<sub>0</sub>) comprenant :

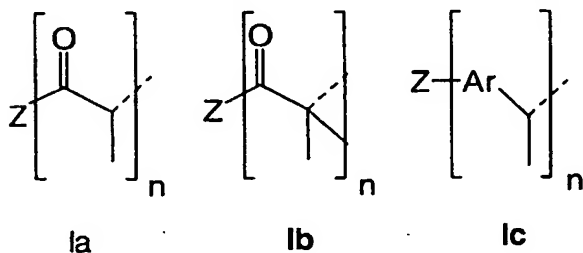
- de 90 à 100% en poids d'au moins un monomère (B<sub>1</sub>) choisi dans le groupe contenant les acrylates d'alkyles en C1-C12 linéaires ou ramifiés,
- 5        - de 0 à 10 % en poids d'au moins un monomère (B<sub>2</sub>) choisi parmi les acides et leurs dérivés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs sels,

A est obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (A<sub>0</sub>) comprenant :

- 10        - de 95 à 100% en poids d'au moins un monomère (A<sub>1</sub>) choisi dans le groupe contenant les monomères méthacryliques, styréniques et leurs dérivés,
- de 0 à 5 % en poids d'au moins un monomère (A<sub>2</sub>) choisi parmi les acides et leurs dérivés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacryliques et leurs sels de sodium ou de potassium.

- 15        Le cœur (I) est un groupement organique possédant n, supérieur ou éga l à 1, atomes de carbone auxquels sont rattachés les blocs B par l'une des valences de ces atomes de carbone.

I répond à l'une des formules générales **la**, **lb** et **lc** suivantes :



- 20        **la**, **lb** et **lc** sont issues de la décomposition thermique de l'alcoxyamine correspondante comme décrit plus loin (formules II) où Ar désigne un groupement aromatique substitué, Z est un radical organique ou minéral polyfonctionnel de masse molaire supérieure ou égale à 14. Z est associé à n fonctions de type acryl dans la formule **la**, à n fonctions type méthacryl dans la
- 25        formule **lb** et à n fonctions de type styril dans **lc**. A titre d'exemple non limitatifs de la portée de l'invention, Z peut être un groupement polyalcoxy en particulier dialcoxy tels que les radicaux 1,2 éthane-dioxy, 1,3 propane-dioxy, 1,4 butane dioxy, 1,6 hexane dioxy, le 1,3,5 tris(2-éthoxy) acide cyanurique ; un

groupement polyaminoamine, telles que les poly éthylènes amines le 1,3,5 tris(2-éthyl amino) acide cyanurique ; un groupement polythioxy ; un groupement phosphonate ou polyphosphonate. Z peut être aussi un groupement minéral par exemple un complexe organométallique tel que :  
5  $M^{n+}, O_n^-$ , la deuxième valence des atomes d'oxygène correspond à la liaison apparaissant entre Z et les groupements acryl, méthacryl et styryl. M peut être un atome de magnésium, de calcium, d'aluminium, de titane, de zirconium, de chrome, de molybdène, de tungstène, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de palladium, de platine, de cuivre, d'argent, d'or, de zinc d'étain.

10 Selon un mode préférentiel de l'invention  $B_0$  comprend de 92 à 98 % en poids de monomères  $B_1$  et de 2 à 8 % en poids de monomères  $B_2$ .

$B_2$  est de préférence l'acide acrylique.

Selon un autre mode de réalisation  $A_0$  comprend de 95 à 98 % en poids de monomères  $A_1$  et de 2 à 5 % en poids de monomères  $A_2$ .

15  $A_2$  est de préférence l'acide méthacrylique.

La présence des monomères acides et/ou sels d'acides est essentielle pour améliorer certaines propriétés en particulier pour améliorer l'adhésion des compositions adhésives de l'invention mais aussi pour augmenter la  $T_g$  des blocs comprenant tels monomères et augmenter ainsi la différence des  
20 coefficients de solubilité entre les différents blocs du copolymère à blocs.

L'ensemble des blocs B représente de 50 à 95 % en poids du poids total du copolymère.

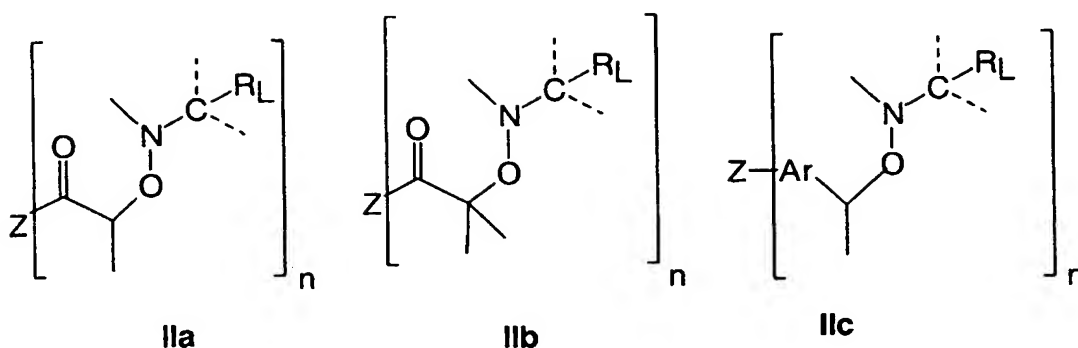
Le bloc B est un bloc polymère à caractère élastomère c'est-à-dire présentant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) inférieure à la  
25 température ambiante et de préférence inférieure à  $-30^\circ\text{C}$  ; Par ailleurs le bloc B a une masse moyenne en poids comprise entre 2000 et 300 000 g/mol, de préférence comprise entre 10000 et 200000 et un indice de polydispersité compris entre 1 et 3.

Le bloc A est un bloc polymère à caractère thermoplastique c'est-à-dire  
30 ayant une  $T_g$  supérieure à la température ambiante et de préférence supérieure à  $90^\circ\text{C}$ .

La masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du copolymère à blocs  $(A)_m-(B)_n-I$  est comprise entre 80000 g/mol et 300000 g/mol.

Le copolymère de l'invention peut être préparé selon le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée décrit plus loin. Il s'agit d'un procédé connu, cependant, étant donné le caractère élastomère du copolymère il est toujours très difficile voire impossible de le récupérer, en fin de cycle de préparation sous une forme convenable pour une utilisation ultérieure. Pour résoudre ce problème la demanderesse a optimisé le procédé de synthèse en incorporant dans la chaîne de préparation un appareil de type « malaxeur-sécheur » cet  
5  
10  
15  
appareil bien connu dans les techniques de polymérisation anionique n'a jamais été proposé ou suggéré pour une utilisation dans un procédé tel que celui de la présente invention en raison de certains préjugés. En particulier, le préjugé selon lequel on ne doit pas ou en tout cas on ne peut pas utiliser un « malaxeur-sécheur » pour traiter des produits à fort caractère élastomère et à forte viscosité. Celle-ci étant due à la fois au faible taux de volatils en fin de cycle mais aussi à la composition et à l'architecture du copolymère à blocs selon l'invention.

Le procédé de préparation consiste donc à amorcer la polymérisation du ou des monomères nécessaires pour le bloc B par un amorceur de type  
20  
alcoxyamine, mélangé éventuellement à un nitroxyde. Le choix des amorceurs de l'invention est primordial pour la réussite de la fabrication du matériau : ces amorceurs permettent en effet de contrôler le nombre de bras du copolymère bloc ainsi que son bon séquençage. Cette dernière caractéristique dépend du choix de l'agent de contrôle nitroxyde produit par la décomposition des  
25  
alcoxyamines initiatrices. Les formules générales des amorceurs alcoxyamines choisis selon l'invention sont donc les suivantes :



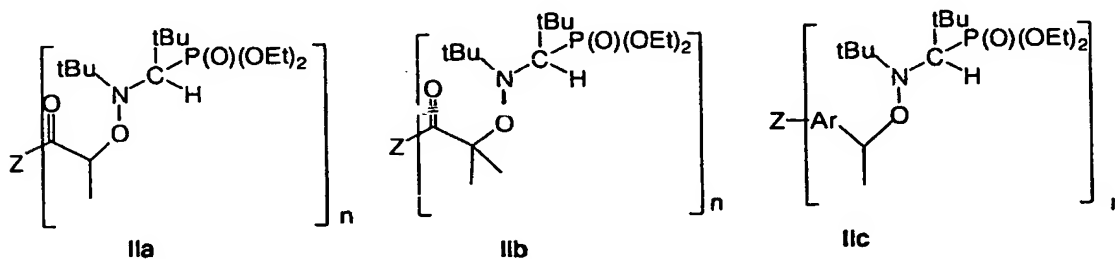
dans lesquelles :

- Z à la même signification que précédemment, l'atome de carbone en position alpha de la liaison NO est porteur d'au moins un groupement organique  $R_L$  de masse moléculaire supérieure ou égale à 14 g/mol. Les autres valences de l'azote ou du carbone en position alpha sont porteuses de groupements organiques tels que des groupements alkyles linéaires ou ramifiés tels que le ter butyle ou l'isopropyl, éventuellement substitué tels que le 1,1 diméthyl 2 hydroxy éthyle, des atomes d'hydrogène, des cycles aromatiques tels que le groupement phényl éventuellement substitué.

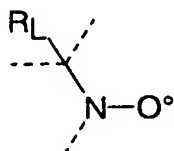
Le radical  $R_L$  présente une masse molaire supérieure à 14 pouvant comprendre un groupement phosphoryle et/ou un cycle aromatique.

De manière générale les alcoxyamines selon l'invention sont celles décrites dans la demande de brevet EP 1178955.

- Les alcoxyamines préférées de l'invention sont celles répondant aux formules suivantes :



- A ces molécules II, sont associés des nitroxydes X correspondant à la formule générale :

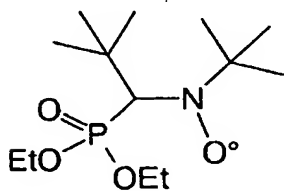


X

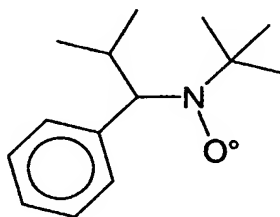
$R_L$  ainsi que les groupes rattachés à l'atome d'azote et à l'atome de carbone en alpha de l'azote ont la même signification que précédemment.

Le choix de  $n$  entier supérieur ou égal à 1 permet en particulier  
 5 d'assurer un très haut taux de copolymères à blocs dans le matériau final en limitant la présence de bloc B non réagi après la formation de A.

Le choix de  $R_L$  est particulièrement important de manière à assurer lors  
 de la formation de B un bon contrôle de la polymérisation qui permet de  
 maintenir une réactivité importante de B lors du réamorçage de A. Par  
 10 préférence on citera les deux nitroxydes X1 et X2 suivants :



X1



X2

X1 est désigné plus loin par SG1.

Le procédé de fabrication consiste donc à polymériser d'abord le bloc B  
 15 en présence d'un amorceur de formule II et éventuellement d'une quantité additionnelle de composé X à une température comprise entre 60°C et 150°C, de manière préférentielle entre 80 et 120°C, sous une pression allant de 1 à 10 bars, de préférence comprise entre 1.5 et 5 bars. La polymérisation peut être effectuée en présence ou non d'un solvant ou en milieu dispersé. On arrête la  
 20 polymérisation avant 90% de conversion. On choisit d'évaporer ou non le monomère résiduel du bloc B selon la facilité liée au procédé de synthèse. On ajoute alors la quantité de monomère pour le bloc A. On procède à la polymérisation du bloc A dans des conditions similaires à celles du bloc B. La polymérisation du bloc A est poursuivie à la conversion visée. La récupération  
 25 du produit se fait après dévolatilisation des monomères et/ou du solvant



résiduels dans un outil de récupération de type malaxeur-sécheur à des pressions inférieures à 60 mbars, à des températures produites supérieures à 150°C et à des débits en sortie malaxeur allant de 1 à 15 kg/h. Sous les conditions optimales de température, pression et débit, les polymères secs  
5 présentent des taux de volatils résiduels inférieurs à 1000 ppm.

Les copolymères de l'invention tels que décrits précédemment sont utiles dans les formulations adhésives en particulier les formulations adhésives sensibles à la pression.

Un des objets de l'invention est une composition adhésive comprenant :  
10 - de 15 à 50 % en poids du poids total de la composition d'au moins un copolymère à blocs tel que décrit précédemment,  
- de 35 à 50 % en poids du poids total de la composition d'au moins une résine tackifiante,  
- de 10 à 30 % en poids du poids total de la composition d'au moins un  
15 plastifiant.

La composition adhésive selon l'invention peut être obtenue en mélangeant les divers composés ainsi que des additifs éventuels par tout moyen convenable, par exemple par simple mélange à une température comprise entre 150°C et 170°C dans un fondoir.

20 Selon l'invention les huiles à utiliser sont de préférence des huiles de type trimellitate, comme la tri-octyl trimellitate ou encore des huiles majoritairement naphénique telle que la Catenex N956 de Shell. Il est déconseiller d'utiliser les huiles de type paraffinique (typiquement huile Primol 352, d'Exxon-Mobil), de type polybutène liquide (typiquement Napvis 10) car  
25 dans certaines conditions, elles sont incompatibles avec le copolymère et exsudent du mélange binaire.

Selon l'invention les résines tackifiantes à utiliser sont les résines à base de collophanes telles que les Foral AX, d'ester de collophane telles que le Foral F85, les résines connues sous l'appellation pur monomère telles que  
30 Krystallex F85, les polyterpène telles que DERCOLYTE A 115 de DRT, les polyesters hydroxylés (typiquement Reagem 5110 de DRT), les terpènes styrène (typiquement DERCOLYTE TS 105 de DRT), les terpènes

Pentaerythritol (typiquement DERTOLINE P2L), les résines à base de terpène phénol (typiquement Dertophene T105 de DRT).

La composition de l'invention peut être utilisée comme adhésif sensible à la pression ou non dans les domaines de l'hygiène, du bois, de la reliure, de l'emballage, les rubans et étiquettes ainsi que dans les mastics.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Des exemples de grades de copolymères obtenus par le procédé revendiqué sont présentés dans le tableau suivant :

	Nature de l'Alcoxyamine	Structure du copolymère	Composition massique du copolymère B/A	Mn du copolymère
OB9	IIb, n=2	A-B-A B=p(Abu) A=p(S)	62 / 38	158600
1A26	IIc, n=3	A-B-A A B=p(Abu-s-AA) A=p(S)	73 / 27	90700
1A01	IIb, n=2	A-B-A B=p(Abu) A=p(S)	70 / 30	97850
1A06	IIb, n=2	A-B-A B=p(Abu) A=p(S)	68 / 32	99780
2A13	IIb, n=2	A-B-A B=p(Abu) A=p(S-s-AA)	66 / 44	69580
2A25	IIb, n=2	A-B-A B=p(Abu) A=p(S-s-AMA)	76 / 24	56490
2A08	IIb, n=2	A-B-A B=p(Abu-s-AA) A=p(S)	64 / 36	96240
2A09	IIb, n=2	A-B-A B=p(Abu-s-AA) A=p(S)	59 / 41	55100

10 P(Abu) poly(Acrylate de butyle),  
P(S) poly(Styrène)  
P(Abu-s-AA) poly (Acrylate de butyle-statistique-Acide méthacrylique)  
P(S-s-AMA) poly (styrène-statistique-Acide Acrylique)

Exemples :**1. Procédé de préparation de l'OB9 :** *Synthèse et récupération du copolymère séquencé linéaire Abu/S : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en masse*

5 Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 118 kg d'acrylate de butyle sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A 80°C, 463 g d'une solution d'alcoxyamine **IIb** à 50% dans l'éthylbenzène et 125 g d'une solution de nitroxyde SG1 répondant à la formule X1, à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 4.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 50%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après dévolatilisation et retour à 60°C, 100 kg de styrène sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 110°C et contrôlée pendant 2 heures jusqu'à polymérisation de 25% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. L'alimentation du malaxeur-sécheur est effectuée en continu par une pompe à engrenages à partir du bac de stockage à travers des lignes de transfert chauffées à 60°C de manière à éviter tout problème d'encrassement dû à la grande viscosité des solutions polymériques à basse température. Les conditions opératoires optimales d'utilisation du malaxeur-sécheur sont un débit de sortie de 5 à 10 kg/heure, une température de 180°C sous une pression de 10mbars abs. Le polymère sec est alors récupéré sous forme de joncs qui sont refroidis dans un bain froid avant d'être granulés.

**2. Procédé de fabrication du 1A26 :** *Synthèse et récupération du copolymère séquencé étoilé Abu / S : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en masse.*

30 Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 153 kg d'acrylate de butyle sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A 80°C, 902 g d'une solution de d'alcoxyamine **IIc** à 50% dans l'éthylbenzène et

150 g d'une solution de nitroxyde SG1 à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 3.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 45%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après  
5 dévolatilisation et retour à 60°C, 120 kg de styrène sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 110°C et contrôlée pendant 1 heure jusqu'à polymérisation de 25% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution  
10 est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. La récupération du copolymère sous forme sèche (granulés) se fait de manière équivalente à celle décrite dans l'exemple de préparation de l'OB9.

15 **3 et 4. Procédé de fabrication du 1A01 et 1A06 : Synthèse et récupération de copolymères séquencés linéaires Abu / S : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en masse.**

Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 149 kg d'acrylate de butyle sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A  
20 80°C, 760 g d'une solution d'alcoxyamine **IIb** à 50% dans l'éthylbenzène et 206 g d'une solution de nitroxyde SG1 à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 4.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 50%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après  
25 dévolatilisation et retour à 60°C, 120 kg de styrène sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 110°C et contrôlée pendant 2 heures jusqu'à polymérisation de 25% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution  
30 est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. La récupération du copolymère sous forme sèche (granulés) se

fait de manière équivalente à celle décrite dans l'exemple de préparation de l'OB9.

- 5. Procédé de fabrication du 2A13 : Synthèse et récupération de copolymères séquencés linéaire Abu / S-AA :** la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en masse.

Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 150 kg d'acrylate de butyle sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A 80°C, 766 g d'une solution d'alcoxyamine **IIb** à 50% dans l'éthylbenzène et 206 g d'une solution de nitroxyde SG1 à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 4.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 50%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après dévolatilisation et retour à 60°C, 125 kg de styrène et 3 kg d'acide acrylique sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 110°C et contrôlée pendant 1.5 heures jusqu'à polymérisation de 25% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. La récupération du copolymère sous forme sèche (granulés) se fait de manière équivalente à celle décrite dans l'exemple de préparation de l'OB9.

- 6. Procédé de fabrication du 2A25 : Synthèse et récupération de copolymères séquencés linéaire Abu / S-AMA :** la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en solvant.

Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 189 kg d'acrylate de butyle sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A 80°C, 870 g d'une solution d'alcoxyamine **IIb** à 50% dans l'éthylbenzène et 208 g d'une solution de nitroxyde SG1 à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 4.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 45%. Le monomère

résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après dévolatilisation et retour à 60°C, 47 kg de styrène, 5 kg d'acide méthacrylique et 94 kg d'éthylbenzène sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 120°C et contrôlée pendant 2.0 heures jusqu'à polymérisation de 50% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. La récupération du copolymère sous forme sèche (joncs) se fait de manière équivalente à celle décrite dans l'exemple de préparation de l'OB9.

**7 et 8. Procédé de fabrication du 2A08 et 2A09 : Synthèse et récupération de copolymères Abu-AA / S : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en masse.**

Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 147 kg d'acrylate de butyle et 3 kg d'acide acrylique sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A 80°C, 766 g d'une solution d'alcoxyamine **IIb** à 50% dans l'éthylbenzène et 206 g d'une solution de nitroxyde SG1 à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 4.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 50%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après dévolatilisation et retour à 60°C, 128 kg de styrène sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 110°C et contrôlée pendant 2 heures jusqu'à polymérisation de 25% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. La récupération du copolymère sous forme sèche (granulés) se fait de manière équivalente à celle décrite dans l'exemple de préparation de l'OB9.

## II. Méthodes de tests

### Compatibilité Polymère / (Résine ou Huile)

Afin d'évaluer la compatibilité entre l'huile ou la résine et le polymère, nous réalisons par voie fondue à 150°C un mélange binaire entre la résine (ou l'huile) à caractériser et un copolymère de référence S-ABu-S 0B9.

Pour les résines solides à température ambiante, le mélange contient à 35% en poids de copolymère.

Pour les résines liquides à température ambiante, le mélange contient à 69% en poids de copolymère.

Pour les huiles, le mélange contient 85% en poids de copolymère.

Ce mélange est ensuite caractérisé par la mesure des propriétés viscoélastiques ( $G'$ ,  $G''$ ,  $\tan \delta$ ) en fonction de la température à la fréquence de sollicitation de 1 Hz.

Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) des phases ABu et Styrène du mélange sont relevées.

En cas de non-compatibilité totale ou partielle de l'huile ou la résine avec le polymère, la température de transition vitreuse de ce composé peut être observée.

En cas de compatibilité de l'huile ou la résine avec le polymère, les températures de transition vitreuse de la phase ABu et de la phase Styrène sont décalées par rapport aux températures de transition vitreuse des phases ABu et Styrène pures. En effet, la  $T_g$  correspond à la température pour laquelle on observe l'apparition de mouvement moléculaire : cette température est dépendante de la composition du produit.

On peut estimer la proportion de résine dans chacun des blocs par les relations suivantes :

$$\frac{w_{mou}}{Tg_{mou}} = \frac{w_{res\ mou}}{Tg_{res}} + \frac{w_{ABu}}{Tg_{ABu}} \quad \text{avec } w_{mou} = w_{res\ mou} + w_{ABu}$$

$$\frac{w_{dur}}{Tg_{dur}} = \frac{w_{res\ dur}}{Tg_{res}} + \frac{w_{PS}}{Tg_{PS}} \quad \text{avec } w_{dur} = w_{res\ dur} + w_{PS}$$

$$\text{et } w_{res\ mou} + w_{res\ dur} + w_{PS} + w_{ABu} = 1$$

où :

w res est la fraction en poids totale de résine (ou d'huile) dans le mélange binaire

wPS est la fraction en poids du bloc polystyrène dans le mélange binaire (soit 85% x la fraction en poids de bloc polystyrène dans le polymère sélectionné – 35%)

wABu est la fraction en poids du bloc polyacrylate de butyle dans le mélange binaire (soit 85% x la fraction en poids de bloc polyacrylate de butyle dans le polymère sélectionné – 65%)

w res mou est la fraction en poids de résine incorporée dans la phase de basse Tg (inférieure à 20°C)

w res dur est la fraction en poids de résine incorporée dans la phase de haute Tg (supérieure à 20°C)

Tg res est la température de transition vitreuse de la résine mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz

Tg PS est la température de transition vitreuse du bloc polystyrène mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz sur le copolymère modèle pur

Tg ABu est la température de transition vitreuse du bloc polyacrylate de butyle mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz sur le copolymère modèle pur

Tg dur est la température de transition vitreuse dans la phase de haute Tg (supérieure à 20°C) mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz sur le mélange binaire

Tg mou est la température de transition vitreuse dans la phase de basse Tg (inférieure à 20°C) mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz sur le mélange binaire.

## SAFT/PAFT

Le test SAFT (ou PAFT) mesure la capacité d'un adhésif thermofusible à résister à une force statique de 500 g (ou 100 g) en cisaillement (ou en pelage) sous l'effet d'une montée régulière en température de 0.4°C/min.

Le SAFT est défini par la température à laquelle on peut observer une séparation par glissement vertical parallèle d'une aire de (25 x 25) mm<sup>2</sup> enduite de HMPSA d'une plaque d'acier inoxydable plane.



Le HMPSA est enduit entre 140°C et 180°C sur une bande de PET (Polyéthylène téréphtalate) de (25 x 400) mm<sup>2</sup> d'épaisseur. L'épaisseur étant constante le grammage est compris entre 22 et 32 g/m<sup>2</sup>. Les bandes à tester doivent être conditionnées au moins quatre heures avant l'essai dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative. Le ruban auto-adhésif est appliqué à l'aide d'un rouleau standard normalisé de 2 kg.

Le résultat du SAFT est donné en °C. Le type de rupture doit être mentionné.

#### Tack à la Boucle

Le test du tack à la boucle (loop tack) est le test FINAT FTM 9 décrit dans le manuel technique FINAT, Laan Copes Van Cattenbubsh 79, NL 2585 EW LA HAYE (1995) (HMPSA).

Ce test caractérise l'adhésion instantanée ou "tack". Le tack est défini comme étant la force requise pour décoller une boucle de PET enduite de HMPSA dont une surface déterminée a été préalablement mise en contact avec une plaque d'acier inoxydable.

Le HMPSA est enduit entre 140°C et 180°C sur une bande de PET de (25 x 400) mm<sup>2</sup> d'épaisseur. L'épaisseur étant constante le grammage est compris entre 22 et 32 g/m<sup>2</sup>. Les bandes à tester doivent être conditionnées au moins quatre heures avant l'essai dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative. Le ruban auto-adhésif est appliqué à l'aide d'un rouleau standard normalisé de 2 kg.

Le test est effectué à l'aide d'un dynamomètre à une vitesse de traction de 300 mm/min dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative.

Le tack à la boucle est quantifié par la valeur de force maximale. Le résultat du test de mesure du tack à la boucle est donné en N/25mm. Le type de rupture doit également être mentionné. Les différents types de rupture sont définis comme suit :

**Rupture adhésive** : Le HMPSA n'adhère pas sur un des deux substrats.

**Rupture cohésive** : on observe une rupture dans le joint de colle. Dans ce cas, les deux substrats encollés entraînent une partie du joint lors de la traction.

**Rupture mixte** : la rupture est indécise et on peut observer sur une même éprouvette les deux types de rupture décrits plus haut.

#### Tenue au fluage

La tenue au fluage est déterminée par le test FTM8 (Manuel FINAT déjà cité). Ce test mesure la capacité d'un HMPSA à résister à une force statique de 1 kgf à une température donnée (à température ambiante dans les exemples donnés).

La résistance au cisaillement statique est définie par le temps nécessaire pour séparer par glissement vertical parallèle une aire de (25 x 25) mm<sup>2</sup> enduite de HMPSA d'une plaque d'acier inoxydable plane.

Le HMPSA est enduit entre 140°C et 180°C sur une bande de PET de (25 x 400) mm<sup>2</sup> d'épaisseur. L'épaisseur étant constante le grammage est compris entre 22 et 32 g/m<sup>2</sup>. Les bandes à tester doivent être conditionnées au moins quatre heures avant l'essai dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative. Le ruban auto-adhésif est appliqué à l'aide d'un rouleau standard normalisé de 2 kg.

Le résultat du test de fluage est donné en minutes. Le type de rupture doit être également mentionné.

#### Pelage à 180°

L'adhérence sur l'acier est déterminée par le test FTM1 (Manuel Finat déjà cité). Ce test quantifie le pouvoir adhésif. Ce dernier est défini comme étant la force requise pour enlever une bande de PET enduite de HMPSA d'une plaque d'acier inoxydable.

Le HMPSA est enduit entre 140°C et 180°C sur une bande de PET de (25 x 400) mm<sup>2</sup> d'épaisseur. L'épaisseur étant constante le grammage est compris entre 22 et 32 g/m<sup>2</sup>. Les bandes à tester doivent être conditionnées au moins quatre heures avant l'essai dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative. Le ruban auto-adhésif est appliqué à l'aide d'un rouleau standard normalisé de 2 kg.

La force d'adhésion est mesurée 20 minutes après application et 24 heures après application. Le test est effectué à l'aide d'un appareil de traction,

sous un angle de pelage de  $180^\circ$ , à une vitesse de 300 mm/min dans une pièce climatisée à  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$  et  $(50 \pm 5)\%$  d'humidité relative.

Le résultat du test de pelage est donné en N/25mm. Le type de rupture doit être mentionné, comme décrit pour le test de tack à la boucle.

5 Les conditions de synthèse du copolymère sont très importantes pour obtenir une séparation entre les blocs de polystyrène et le bloc central de polyacrylate de butyle : cette structuration du matériau est une des bases essentielles des bonnes performances et de la possibilité de formuler de manière contrôlée le copolymère dans le but de produire un HMPSA.

10 Le **graphe 1** montre l'évolution de tangente delta, qui est le rapport du module visqueux sur le module élastique comme mesuré en viscoélasticité, avec la température. Les températures de transition vitreuse de chaque bloc correspondent aux maxima des pics de  $\tan \delta$ . Il est aisé de voir que le produit dont les conditions de synthèse sont optimisées de la façon décrite  
15 précédemment présente une bien meilleure séparation de phase qu'un produit de nature chimique similaire dont les conditions de synthèse ne sont pas optimisées. L'optimisation des conditions de synthèse se traduit par un écart plus important entre les températures de transition vitreuse des deux blocs et un niveau de  $\tan \delta$  plus faible dans l'intervalle de température compris entre  
20 ces transitions.

La réalisation de mélange binaire avec différent type d'huile nous a permis de mettre en évidence que de manière à formuler les copolymères pour obtenir des HMPSA, il convient d'utiliser de façon avantageuse des huiles de type de type triméllitate ou majoritairement naphténique.

25 La réalisation de mélange binaire avec différents types de résines nous a permis de mettre en évidence que de manière à formuler les copolymères pour obtenir les HMPSA, il convient d'utiliser de façon avantageuse des résines à base de collophanes, d'ester de collophane, polyterpène, polyester hydroxylé, terpène styrène, Pentaérythritol ester de résine, résine de terpène phénol.

30 Sur le **graphe 2**, on représente la mesure DMA du copolymère modèle pur, d'une résine adaptée à la formulation de ce copolymère (par exemple ici

Reagem 5110) et d'une résine non adaptée à la formulation de ce polymère (par exemple ici Adtac LV).

Pour l'homme de l'art, il est clair sur cette mesure que l'Adtac LV est faiblement miscible avec le copolymère (apparition d'un pic vers  $-11^{\circ}\text{C}$ ) et que  
5 la partie miscible de cette résine est plus compatible avec les blocs styrènes (décalage important de la Tg haute température) qu'avec la partie Acrylate de butyle (décalage faible avec la température). Au contraire, la résine Réagem 5110 est parfaitement miscible avec le copolymère (pas d'apparition d'un troisième pic) et est plus miscible avec la partie Acrylate de Butyle (décalage  
10 important de la Tg basse) qu'avec les blocs de polystyrène (décalage faible de la Tg haute).

A partir de ce choix de composant, il est possible de formuler des adhésifs HMPSA.

#### Exemple 9

15 Nous avons réalisé des formulations HMPSA à partir des copolymères dont les propriétés sont données dans le **tableau 1**.

Le copolymère 1A26 a la particularité d'avoir un bloc central acrylate étoilé.

Les DMA de ces trois copolymères sont présentées dans le graphe 3.

20 Les mélanges sont faits avec de la résine Foral AX et de l'huile TOTM.

Le premier chiffre indique le pourcentage de polymère dans la formulation. Les chiffres entre parenthèses indiquent la proportion de résine et d'huile du complément.

25 Les mélanges sont faits à environ  $180^{\circ}\text{C}$  avec une agitation mécanique de type turbine.

Le **tableau 2** donne les résultats des tests d'adhésion menés sur ces produits.

Ce type de formulation permet d'obtenir des HMPSA très tackants.

#### 30 Exemple 10

A partir des polymères précédemment décrits dans le tableau 1, nous avons réalisé des mélanges en remplaçant la résine Foral AX, adaptée aux

copolymères, par une résine Norsolène W90 non adaptée à la formulation de ces copolymères.

Les résultats des tests d'adhésion sont regroupés dans le **tableau 3**. Les propriétés de ces mélanges sont notoirement insuffisantes : ils ne peuvent pas être considérés comme des HMPSA satisfaisants.

#### Exemple 11

Pour ces formulations, nous avons remplacé la résine Foral AX par la résine Dercolyte A115. Les résultats des tests d'adhésion sont regroupés dans le **tableau 4**.

Ce type de formulation permet d'avoir des adhésifs ayant une force de pelage, un Saft plus élevé au détriment du tack à la boucle. Ces formulations présentent en outre l'avantage d'avoir un très bon pelage instantané.

#### Exemple 12

Nous avons réalisé des formulations dans lesquelles les blocs styrènes du copolymère sont fonctionnalisés en copolymérisant avec le styrène soit de l'acide acrylique, soit de l'acide méthacrylique. Les données sur ces copolymères sont regroupées dans le **tableau 5**.

Nous avons formulé ces polymères en utilisant des huiles soit TOTM soit Catenex N956 et des résines soit Foral AX.

Les résultats des tests d'adhésion sont regroupés dans le **tableau 6**. Ce type de formulation permet d'obtenir des produits avec des tacks à la boucle élevés tout en ayant des forces de pelage élevées.

25

#### Exemple 13

Sur les copolymères qui sont décrits dans le tableau 7, nous comparons les formulations HMPSA que l'on peut obtenir en utilisant un plastifiant adapté à la formulation de tels copolymères, tel TOTM ou Catenex N956, ou un plastifiant non adapté à la formulation de ces produits, telle l'huile Primol 352.

30

Ces résultats montrent bien que s'il est possible d'obtenir de très bons HMPSA avec les copolymères revendiqués dans l'invention, il convient de veiller à sélectionner les composants de la formulation attentivement.

Tableau 1

Reference	Bloc A	Bloc A %	Bloc B	Mw totale	Mw/Mn
0B9	P(Abu)	62	P(S)	329600	2.1
1A01	P(Abu)	70	P(S)	219800	1.98
1A06	P(Abu)	68	P(S)	221540	2.35
1A26	P(Abu)	73	P(S)	283630	2.3

Tableau 2

	Adhésif Standard	1 A26 FORAL AXE 20-(70- 30)	1 A26 FORAL AXE 30-(70- 30)	1A01 FORAL AXE 20-(70- 30)	1A01 FORAL AXE 30-(70- 30)	1A06 FORAL AXE 20-(70- 30)	1A06 FORAL AXE 30-(70- 30)	OB09 FORAL AXE 20-(70- 30)	OB09 FORAL AXE 30-(70- 30)
Grammage moyen en g/m <sup>2</sup>	30,00	25,60	24,50	24,95	25,20	24,64	24,95	25	24
	13,00	1,45	1,89	2,00	1,79	1,84	2,00	1,93	2
SAFT INOX en °C	53	52	57	47	55	46	55	43	59
	1,8	1,8	0,0	0,6	1,2	0,0	0,0	1,9	0,6
Fuillage INOX en min	10000	88	403	260	298	226	588	162	329
Pelage 180° 20 min en N 25 mm	0,40	9,95	10,53	16,77	16,33	16,43	15,07	13,47	15,87
	0,00	0,91	0,74	1,37	3,63	1,50	0,64	0,76	1,36
type de rupture	stick slip	cohésive	cohésive	mixte cohésive adhésive	adhésive	cohésive	adhésive	cohésive	cohésive
Pelage 180°/24h en N 25 mm	26,85	4,77	8,60	9,35	15,90	10,40	14,40	7,55	17,70
	1,25	0,15	0,85	0,92	1,84	1,56	0,42	0,07	0,28
type de rupture	cohésive	cohésive	cohésive	adhésive	adhésive	adhésive	adhésive	adhésive	adhésive
Loop Tack en N 25 mm	6,42	22,81	14,40	26,25	19,70	30,30	19,88	26,67	24,60
	1,25	4,89	1,91	3,68	2,82	1,04	1,35	0,06	1,74
Viscosité T=0 en mPas à 163°C	2100	525	1920	375	1220	475	1300	820	6500



Tableau 3

	HV 252101 UN	1A26 NORSOLENE W90 20-70-30	1A26 NORSOLENE W90 30-70-30	1A01 NORSOLENE W90 20-70-30	1A01 NORSOLENE W90 30-70-30	1A06 NORSOLENE W90 20-70-30	1A06 NORSOLENE W90 30-70-30	0509 NORSOLENE W90 30-70-30
Grammage moyen en g·m <sup>-2</sup>	30,00 13,00		25,86 1,45	23,91 0,153	23,50 1,46	24,98 1,58	26,10 1,59	26 1
SAE-INOX en °C	53 1,8		50 0,6	42 0,6	46 1	46 0,0	50 0,0	53 2,3
Fluage INOX en min	10000		565	240	1043	256	929	15258
Pelage 180° 20 min en N-25 mm type de rupture	0,40 0,00 stick slip		1,50 0,20 stick slip	1,00 0,00 stick slip	0,83 0,06 stick slip	0,27 0,25 stick slip	0,50 0,12 stick slip	0,40 0,10 stick slip
Pelage 180° 24 h en N-25 mm type de rupture	26,85 1,25 cohésive		1,10 0,42 stick slip	1,00 0,14 stick slip	0,80 0,00 stick slip	0,50 0,14 stick slip	0,85 0,07 stick slip	0,60 0,28
Loop Tack en N-25 mm	6,42 1,25		3,23 1,50	2,88 0,70	3,53 1,08	4,20 2,93	2,40 1,04	2,28 1,02
Viscosité T=0 en mPas à 163°C	2100		3500	1100	3000	1050	2500	16250

20 Tableau 4

	HV 252101 UN	1A26 DERCOLYTE A115-20-70-30	1A26 DERCOLYTE A115-30-70-30	1A01 DERCOLYTE A115-20-70-30	1A01 DERCOLYTE A115-30-70-30	1A06 DERCOLYTE A115-20-70-30	1A06 DERCOLYTE A115-30-70-30
Grammage moyen en g-m <sup>2</sup>	30,00 13,00	25 1,30	24,11	25,01 2,00	24,80 1,80	26,71 0,79	24,56 1,57
SAFT INOX en °C	63 1,8	55 1,73	66 0,50	61 0,6	69 1,4	57 1,4	68 1,2
Fuaga INOX en min	10000	2151	10000	10000	10000	2255	10000
Pelage 180° 20 min en N:25 mm	0,40 0,0	7,83 3,89	0,67 0,25	6,13 1,9	20,63 6,4	0,13 0,06	3,20 0,7
Pelage 180° 24 h en N: 25 mm	26,85 1,25	9 1,98	3,05 0,21	11,20 11,46	22,00 12,30	0,25 0,07	5,00 1,84
Loop tack en N:25 mm	6,42 1,25	3 1,75	2,23 1,18	5,13 2,00	7,13 3,85	2,68 0,25	4,80 1,37
Viscosité 0 en mPa.s 163°C	2100	1100	3100	887	3200	850	1500

Tableau 5

Reference	Composition 1er bloc	% de 1er bloc	Composition 2 <sup>ème</sup> bloc	% de 2 <sup>ème</sup> bloc	Mw
2A13	Abu	66	S,AA	34 (S/AA 98/2)	206 530
2A25	Abu	76	S,AMA	24 (S/AMA 93/7)	185 580

Tableau 6

	HV 252101 UN	2A13 FORAL AX TOTM 20/(70/30)	2A13 FORAL AX TOTM 30/(70/30)	2A13 FORAL AX Catenex N956 20/(70/30)	2A13 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)	2A25 FORAL AX TOTM 20/(70/30)	2A25 FORAL AX TOTM 30/(70/30)	2A09 FORAL AX Catenex N956 0/(70/30)	2A25 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)
Grammage moyen en g/m <sup>2</sup>	25,15	26	25,4	25,4	25,1	25,16	25,64	25,28	26,55
écart type	1,34	0,9	1,8	1,6	1,9	1,83	1,11	1,53	0,89
SAF-INOX en C	63	38	48	42	51	31	33	43	51
écart type	1,8	1,3	0,6	0,0	0,6	1,00	0,50	1,15	0,58
Fluage INOX en min	10000	14	152	214	833	4	15	91	943
Pelage 180° 20 min sur INOX en N/25 mm	0,40	13,80	18,87	18,17	15,35	15,87	18,67	16,80	21,40
écart type	0,00	0,95	2,59	0,32	4,31	1,31	1,70	1,81	1,56
type rupture	stick slip	cohésive	cohésive	cohésive	stick slip cohésive	cohésive	Cohésive	cohésive un peu stick slip	cohésive stick slip
Pelage 180° 24h sur INOX en N/25 mm	26,85	4,00	14,65	18,70	14,50	14,65	19,5	17,9	24,6
écart type	1,25	0,14	6,15	0,14	0,00	0,35	1,41	2,26	0,28
type rupture	cohésive	adhésive inox	adhésive inox cohésive	cohésive	cohésive	cohésive	adhésive stick slip	cohésive un peu stick slip	cohésive
Loop Tack en N/25 mm	6,42	24,73	23,93	34,10	13,58	31,23	30,88	29,90	17,38
écart type	1,25	7,57	6,00	7,92	3,86	4,04	3,74	12,29	6,55
Viscosité à 163 °C en mPas	2100	400	750	623	874	1000	1000	698	1105

Tableau 7

Reference	Composition 1er bloc	% de 1er bloc	Composition 2 <sup>ème</sup> bloc	% de 2 <sup>ème</sup> bloc	Mw
1A01	Abu	70	S	30	219 800
2A08	Abu,AA	64 (Abu/AA 99/1)	S	36	247 210
2A09	Abu,AA	59 (Abu/AA 99/1)	S	41	216 390

Tableau 8

	1A01 FORAL AXE Catenex N956 20/(70/30)	1A01 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)	1A01 FORAL AX Prinol 352 20/(70/30)	1A01 FORAL AX Prinol 352 30/(70/30)	2A08 FORAL AX Catenex N956 20/(70/30)	2A08 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)	2A08 FORAL AX Prinol 352 20/(70/30)	2A08 FORAL AX Prinol 352 30/(70/30)	2A09 FORAL AX Catenex N956 20/(70/30)	2A09 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)	2A09 FORAL AX Prinol 352 20/(70/30)	2A09 FORAL AX Prinol 352 30/(70/30)
Grammage moyen en g/m <sup>2</sup> écart type	23,99 1,41	24,2 1,15	24,18 1,35	24,2 1,15	26,44 1,12	25,45 1,09	25,33 1,55	25,54 1,91	23,9 1,78	24,57 1,12	25,22 1,97	26,23 1,13
SAFT INOX en °C écart type	48 1,0	52 0,5	26 0,5	36 1,0	52 0,5	49 1,7	25 0,0	27 1,5	54 1,00	50 0,58	34 0,82	25 1,91
Fluage INOX en min	613	1052	6	30	1740	672	11	17	892	884	39	84
Pelage 180° 20 min sur INOX en N/25 mm écart type	10,57 6,93	21,40 2,33	7,23 3,33	0,80 0,69	15,10 2,95	14,43 0,67	1,93 1,96	2,37 1,19	13,27 0,15	1,73* 0,15	8,20 2,05	2,43 0,85
adhésive / stick slip type rupture	cohésive / stick slip	cohésive	cohésive	adhésive inox	cohésive stick slip	adhésive inox stick slip	adhésive inox	adhésive inox	cohésive stick slip	stick slip	cohésive	adhésive inox
Pelage 180° 24h sur INOX en N/25 mm écart type	17,10 1,41	14,45 5,73	4,95 6,15	2,10 2,26	17,50 0,85	10,05 4,60	1,45 1,63	0,20 0,14	17,55 0,64	3,95 1,20	5,1 0,42	1,2 0,28
Adhérence type rupture	adhésive inox	cohésive/ stick slip	adhésive inox	adhésive inox	cohésive	adhésive inox stick slip	cohésive adhésive inox	cohésive	cohésive	stick slip	cohésive	cohésive
Loop Tack en N/25 mm écart type	28,93 6,51	32,38 3,28	20,62 2,21	15,57 0,59	38,53 1,76	20,85 8,06	15,03 1,70	15,80 4,45	33,50 1,49	10,95 3,66	19,28 2,96	19,40 6,23
Viscosité à 163°C T=0 s en mPas	525	1150	7000	8150	3500	2350	2560	4500	613	2480	1760	8560

## REVENDICATIONS

1. Copolymère à blocs répondant à la formule suivante :

5  $I-(B)_n-(A)_m$  dans laquelle n est un entier supérieur ou égal à 1, m un entier inférieur ou égal à n, B un bloc polymère lié directement au cœur I par une liaison covalente, obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères ( $B_0$ ) comprenant :

10 - de 90 à 100% en poids d'au moins un monomère ( $B_1$ ) choisi dans le groupe contenant les acrylates d'alkyles en C1-C12 linéaires ou ramifiés,

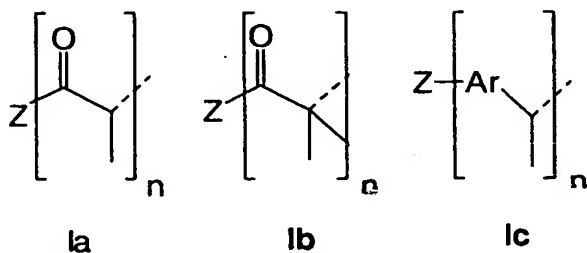
- de 0 à 10 % en poids d'au moins un monomère ( $B_2$ ) choisi parmi les acides et leurs dérivés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs sels,

15 A un bloc polymère, lié directement au bloc B par une liaison covalente, obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères ( $A_0$ ) comprenant :

- de 95 à 100% en poids d'au moins un monomère ( $A_1$ ) choisi dans le groupe contenant les monomères méthacryliques, styréniques et leurs dérivés,

20 - de 0 à 5 % en poids d'au moins un monomère ( $A_2$ ) choisi parmi les acides et leurs dérivés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs sels de sodium ou de potassium,

le cœur (I) étant un groupement organique répondant à l'une des formules suivantes :



25 dans lesquelles Ar désigne un groupement aromatique substitué, Z est un radical organique ou minéral polyfonctionnel de masse molaire supérieure ou égale à 14.

2. Copolymère selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit radical organique polyfonctionnel est choisi parmi les radicaux 1,2 éthane-dioxy, 1,3

propane-dioxy, 1,4 butane dioxy, 1,6 hexane dioxy, le 1,3,5 tris(2-éthoxy) acide cyanurique, polyaminoamines, telles que les poly éthylènes amines, le 1,3,5 tris(2-éthyl amino) acide cyanurique, polythioxy, phosphonate ou polyphosphonate.

5

3. Copolymère selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit radical minéral polyfonctionnel est choisi parmi les complexes de formules  $M^{n+}O_n^-$  dans laquelle M est un atome de magnésium, de calcium, d'aluminium, de titane, de zirconium, de chrome, de molybdène, de tungstène, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de palladium, de platine, de cuivre, d'argent, d'or, de zinc ou d'étain.

10

4. Copolymère selon la revendication 1 caractérisé en ce que  $B_0$  comprend :

15

- de 92 à 98 % en poids de monomères  $B_1$  et,
- de 2 à 8 % en poids de monomères  $B_2$ .

5. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que  $B_2$  est de préférence l'acide acrylique.

6. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que  $A_0$  comprend

20

- de 95 à 98 % en poids de monomères  $A_1$  et,
- de 2 à 5 % en poids de monomères  $A_2$ .

7. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que  $A_2$  est de préférence l'acide méthacrylique.

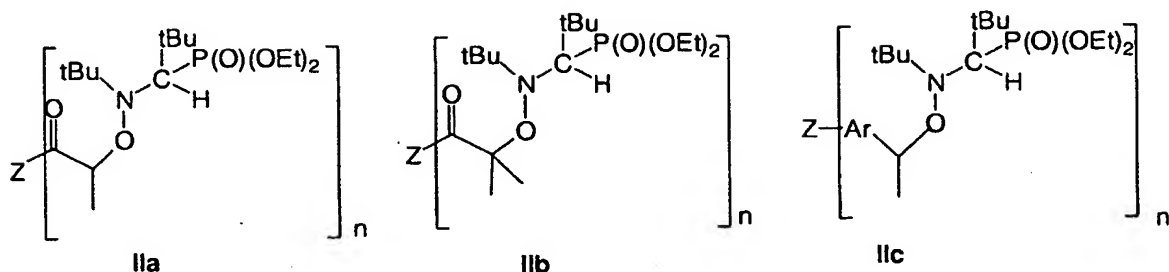
25

8. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B représente de 50 à 95 % en poids du poids total dudit copolymère.

30

9. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B a une Tg inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -30°C.
10. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B a une masse moyenne en poids comprise entre 2000 et 300000 g/mol, de préférence comprise entre 10000 et 200000 et un indice de polydispersité compris entre 1 et 3.
11. Copolymère selon la revendication 1 caractérisé en ce que le bloc A a une Tg supérieure à la température ambiante et de préférence supérieure à 90°C.
12. Procédé de préparation du copolymère de l'une quelconque des revendications précédentes par polymérisation radicalaire contrôlée selon le schéma suivant :
- la polymérisation à une température comprise entre 60 et 150°C du mélange B<sub>0</sub> en présence d'une alkoxyamine et d'un agent de contrôle de la polymérisation jusqu'à un taux de conversion de 90%,  
l'élimination d'une partie ou de la totalité des monomères B<sub>0</sub> n'ayant pas réagi,  
l'ajout et la polymérisation du mélange A<sub>0</sub>,  
l'élimination de la totalité des monomères n'ayant pas réagi et récupération du copolymère formé,  
caractérisé en ce que la récupération est opérée par l'intermédiaire d'un malaxeur-sécheur à une pression inférieure à 60 mbars, une température produite supérieure à 150°C et à un débit en sortie malaxeur allant de 1 à 15 kg/h.
13. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que l'alkoxyamine est choisie parmi les composés répondant à l'une des formules suivantes :





dans lesquelles Z est un radical organique ou minéral polyfonctionnel de masse molaire supérieure ou égale à 14.

5

14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que ledit radical organique polyfonctionnel est choisi parmi les radicaux 1,2 éthane-dioxy, 1,3 propane-dioxy, 1,4 butane dioxy, 1,6 hexane dioxy, le 1,3,5 tris(2-éthoxy) acide cyanurique, polyaminoamines, telles que les poly éthylènes amines, le 1,3,5 tris(2-éthyl amino) acide cyanurique, polythioxy, phosphonate ou polyphosphonate.

15. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que ledit radical minéral polyfonctionnel est choisi parmi les complexes de formules  $M^{n+}O_n^-$  dans laquelle M est un atome de magnésium, de calcium, d'aluminium, de titane, de zirconium, de chrome, de molybdène, de tungstène, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de palladium, de platine, de cuivre, d'argent, d'or, de zinc ou d'étain.

20 16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15 caractérisé en ce que l'agent de contrôle est choisi parmi les composés répondant à l'une des formules suivantes :



25

**17. Composition adhésive comprenant :**

-de 15 à 50 % en poids du poids total de la composition d'au moins un copolymère à blocs selon l'une des revendications 1 à 11,

5 -de 35 à 50 % en poids du poids total de la composition d'au moins une résine tackifiante,

-de 10 à 30 % en poids du poids total de la composition d'au moins un plastifiant.

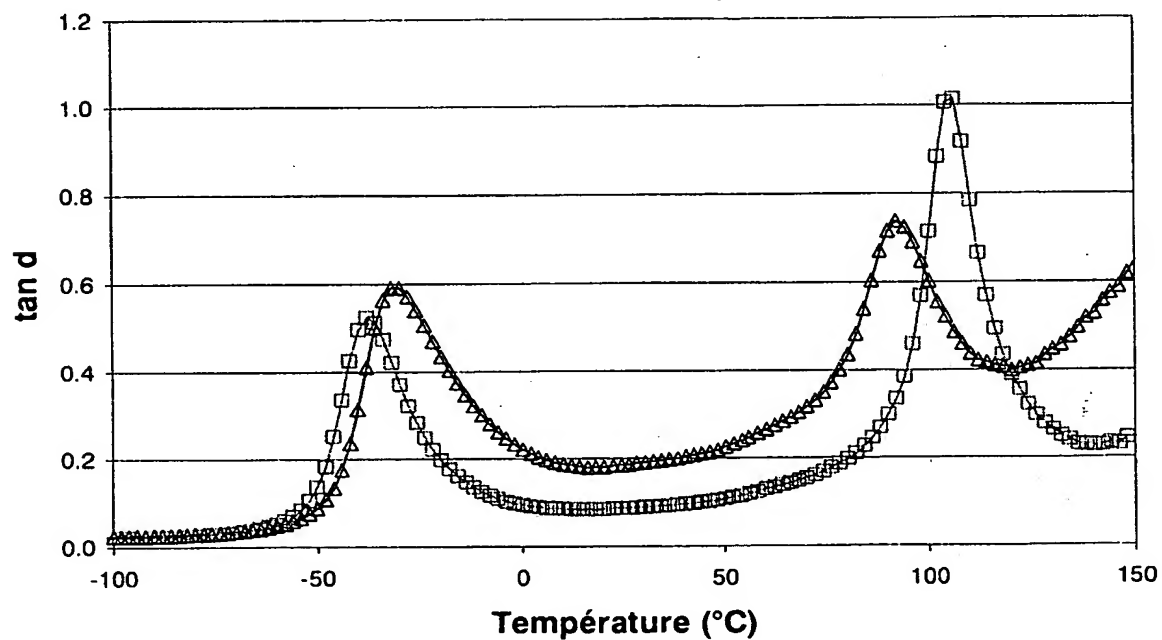
10 **18. Composition selon la revendication 17 caractérisée en ce que le plastifiant est choisi parmi les huiles de type trimellitate, comme la tri-octyl trimellitate ou les huiles majoritairement naphénique telle que la Catenex N956 de Shell.**

15 **19. Composition selon la revendication 17 caractérisée en ce que la résine tackifiante est choisie dans le groupe comprenant les résines à base de collophanes, d'ester de collophane, de polyterpène, de polyester hydroxylé, de terpène styrène, de terpène Pentaerythritol, ou de terpène phénol (typiquement).**

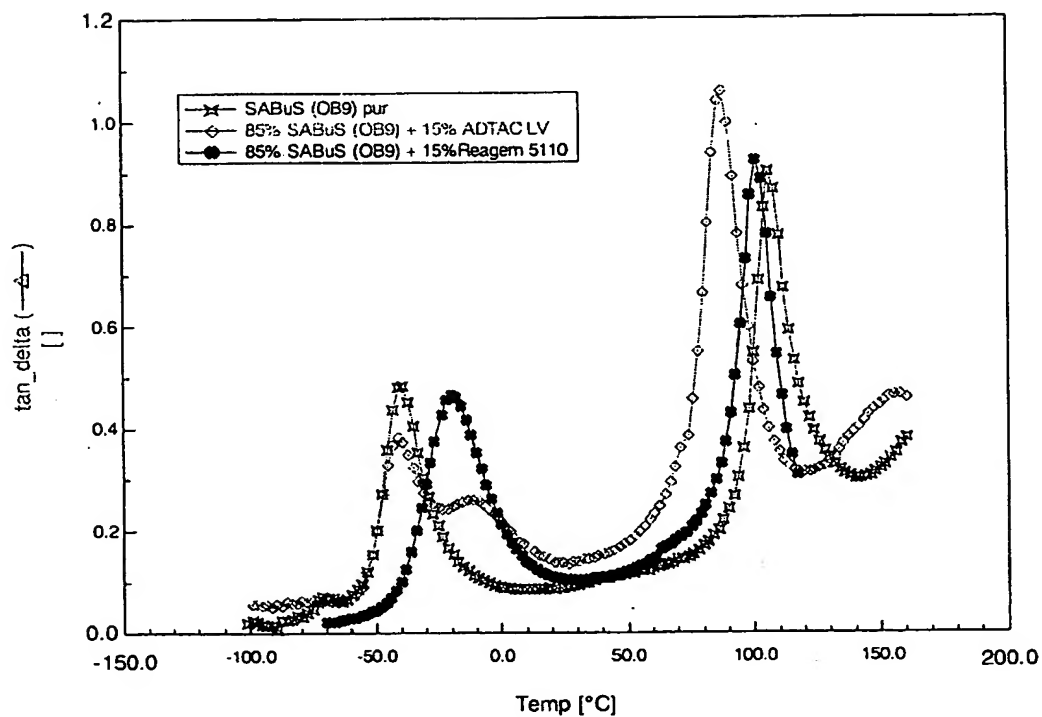
20 **20. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 17 à 19 pour la fabrication de bandes, d'étiquettes ou de rubans adhésifs.**

**21. Bandes, étiquettes et rubans adhésifs comprenant une composition adhésive selon l'une des revendications 17 à 19.**

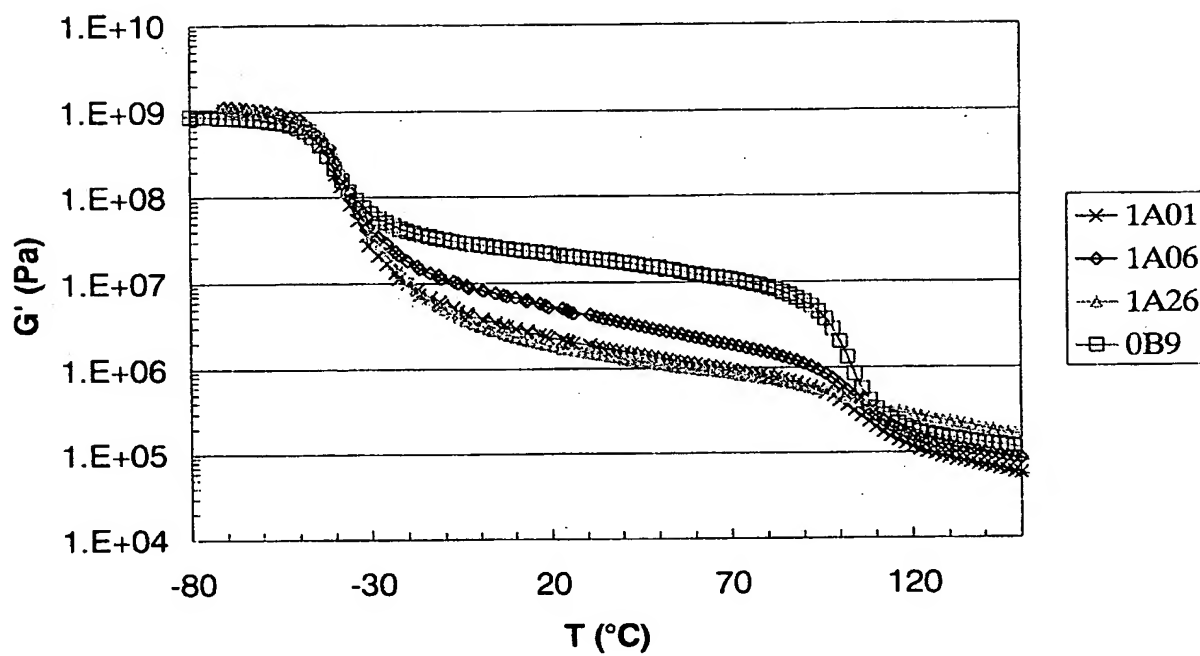
[FIG.] ~~Graphe~~ 1 : mesure de tan d par DMA à 1 Hz entre un copolymère à séparation  
5 de phase marquée ( $\square$  rectangle) et un copolymère dont les phases ne sont pas  
bien séparées ( $\Delta$  triangle).



5  
[FIG.] [Graph] 2 : x bleu SABuS modèle pur, \* noir SABuS + Reagem 5110, o rouge  
Adtac LV.



5

[FIG] ~~Graphe~~ 3 : DMA des copolymères de l'exemple 1

10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/003153

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F293/00 C09J153/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/03894 A (CIBA GEIGY AG) 28 January 1999 (1999-01-28) page 16 - page 17; claims 15-17; examples B13-B17, B27, B28, B30	1-21
X	WO 00/71501 A (LE MERCIER CHRISTOPHE ; ATOFINA (FR); GUERRET OLIVIER (FR); ROBIN SOPH) 30 November 2000 (2000-11-30) cited in the application claims 33-37; example 1D	1-16
X	WO 03/046032 A (LION BERTRAND ; OREAL (FR); MOUGIN NATHALIE (FR)) 5 June 2003 (2003-06-05) claims; example 2	1-11
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April 2005

Date of mailing of the international search report

02/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wirth, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/003153

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	<p>WO 2004/087796 A (ATOFINA; GUERRET, OLIVIER; GERARD, PIERRE) 14 October 2004 (2004-10-14) claims; examples -----</p>	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR2004/003153

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9903894	A	28-01-1999	AU 8440798 A	10-02-1999
			DE 69812633 D1	30-04-2003
			DE 69812633 T2	23-10-2003
			WO 9903894 A1	28-01-1999
			EP 0996643 A1	03-05-2000
			JP 2001510208 T	31-07-2001
			TW 404954 B	11-09-2000
			US 6262206 B1	17-07-2001
			US 2001008928 A1	19-07-2001
			US 2001039315 A1	08-11-2001
WO 0071501	A	30-11-2000	FR 2794459 A1	08-12-2000
			AU 4763100 A	12-12-2000
			EP 1178955 A1	13-02-2002
			WO 0071501 A1	30-11-2000
			JP 2003500378 T	07-01-2003
			MX PA01011916 A	06-05-2002
			US 6657043 B1	02-12-2003
WO 03046032	A	05-06-2003	FR 2832719 A1	30-05-2003
			AU 2002365296 A1	10-06-2003
			EP 1448646 A2	25-08-2004
			WO 03046032 A2	05-06-2003
			US 2003124074 A1	03-07-2003
WO 2004087796	A	14-10-2004	FR 2852963 A1	01-10-2004
			FR 2852961 A1	01-10-2004
			WO 2004087796 A1	14-10-2004



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/003153

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08F293/00 C09J153/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C09J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 99/03894 A (CIBA GEIGY AG) 28 janvier 1999 (1999-01-28) page 16 - page 17; revendications 15-17; exemples B13-B17, B27, B28, B30 -----	1-21
X	WO 00/71501 A (LE MERCIER CHRISTOPHE ; ATOFINA (FR); GUERRET OLIVIER (FR); ROBIN SOPH) 30 novembre 2000 (2000-11-30) cité dans la demande revendications 33-37; exemple 1D -----	1-16
X	WO 03/046032 A (LION BERTRAND ; OREAL (FR); MOUGIN NATHALIE (FR)) 5 juin 2003 (2003-06-05) revendications; exemple 2 ----- -/--	1-11



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 avril 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wirth, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR2004/003153

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	<p>WO 2004/087796 A (ATOFINA; GUERRET, OLIVIER; GERARD, PIERRE) 14 octobre 2004 (2004-10-14) revendications; exemples -----</p>	1-11

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/003153

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9903894	A	28-01-1999	AU 8440798 A	10-02-1999
			DE 69812633 D1	30-04-2003
			DE 69812633 T2	23-10-2003
			WO 9903894 A1	28-01-1999
			EP 0996643 A1	03-05-2000
			JP 2001510208 T	31-07-2001
			TW 404954 B	11-09-2000
			US 6262206 B1	17-07-2001
			US 2001008928 A1	19-07-2001
			US 2001039315 A1	08-11-2001
WO 0071501	A	30-11-2000	FR 2794459 A1	08-12-2000
			AU 4763100 A	12-12-2000
			EP 1178955 A1	13-02-2002
			WO 0071501 A1	30-11-2000
			JP 2003500378 T	07-01-2003
			MX PA01011916 A	06-05-2002
			US 6657043 B1	02-12-2003
WO 03046032	A	05-06-2003	FR 2832719 A1	30-05-2003
			AU 2002365296 A1	10-06-2003
			EP 1448646 A2	25-08-2004
			WO 03046032 A2	05-06-2003
			US 2003124074 A1	03-07-2003
WO 2004087796	A	14-10-2004	FR 2852963 A1	01-10-2004
			FR 2852961 A1	01-10-2004
			WO 2004087796 A1	14-10-2004